

Rentran Translation Services

Gerd Renno
3067 N. Fennimore Ave.
Tucson, AZ 85749-8189
Phone: (520) 760-8468
Fax: (520) 749-0489
E-mail: gkrenno@home.com

January 24, 2001

3M Language Society Translation # 02-019: EP Application 0 331 030 A1

European Patent Application

Application number: **89103259.1** Int.'l Cl.⁵: **C07D 233/14, C07D 233/16,
D06M 13/34, D06M 13/46**

Date of application: **2/24/89**

Priority: **3/4/88 DE 3807068**

Date of publication: **9/6/89 Patentblatt 89/36**

Contract countries named: **AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE**

Applicant: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen (DE)**

Inventor: **Uphues, Günter
Robert-Koch-Strasse 45
D-4019 Monheim (DE)**

Inventor: **Ploog, Uwe, Dr.
Haydnweg 6
D-5657 Haan (DE)**

Inventor: **Becker, Wolfgang
Brucknerallee 224
D-4050 Mönchengladbach 2(DE)**

Inventor: **Goebel, Irmhild
Auf dem Hennekamp 86
D-4000 Düsseldorf (DE)**

Quaternary Imidazolinium-phosphate

Quaternary imidazolinium-phosphates are described, a process for their production, and the application of the same as an antistatic agent.

Quaternary Imidazolinium-phosphate

The invention concerns quaternary imidazolinium-phosphates, a process for their production, and the application of the same as an antistatic for textile fiber materials.

A number of antistatic aids are known to avoid electrostatic charges during the processing and use of textile fiber materials. For example, quaternary ammonium-metho-sulfates, chlorides, as well as alkyl-phosphates are described in "*Melliand Textilberichte*" (Melliand Textile Reports), 1979, 263, as antistatic materials. The usefulness of these ammonium components is limited, however, since the thermal stability of ammonium-metho-sulfates and chlorides is frequently insufficient, and ammonium-alkyl-phosphate has no or only a very weak antistatic effect at low humidity in the air.

Quaternary imidazolinium-chlorides and (imidazolinium)-metho-sulfates are disclosed in the Japanese patent JP 86/207 377 (Chemical Abstract 106, 50 216 c (1987), which softens the textile materials and give them antistatic properties. However, the thermal instability of these imidazolinium salts leads to yellowing of textile materials. Especially chloride causes corrosion of the manufacturing machines. In addition, dimethylsulfate, which is a health hazard, is added during the production of the methosulfate.

The task of the present invention consisted of the development of antistatic agents with a high antistatic effect independent of the humidity in the air. Furthermore, these antistatic agents should be able to be handled in a simple way and produced out of easily accessible starting materials free of health hazardous, which are distinguished by high thermal stability and the lack of corrosion effects toward metal surfaces.

Surprisingly, it was discovered that the stringent requirements posed by antistatic agents are met by imidazolinium-phosphates of the general Formula I,

(Formula)

in which the rests R^1 represents a straight or branching-chain, saturated or unsaturated, substituted or unsubstituted alkyl groups with 5 to 21 C atoms, R^2 an OH or $-NH-C-R^1$, R^3 straight or branching-chain, saturated or unsaturated, substituted or unsubstituted alkyl groups with 6 to 22 C atoms, A one or several alkyl groups with 2 to 4 C atoms, and the indices $n = 1$ and $m = 2$, or $n = 2$ and $m = 1$.

Accordingly, the objects of the invention are quaternary imidazolinium-phosphates of the general Formula

(Formula)

with R^1 = a straight or branched-chain, saturated or unsaturated, substituted or unsubstituted alkyl group with 5 to 21 C atoms, $R^2 = OH$ or $-NH-(C=O)-R^1$, R^3 = a straight or branched-chain, saturated or unsaturated, substituted or unsubstituted alkyl

group with 6 to 22 C atoms, A = alkyl groups with 2 to 4 C atoms and n, m = 1 or 2, with the stipulation that n is not equal to m.

- 2 -

Such imidazolinium-phosphates of the general Formula I are preferred, in which the rest R¹ represents a straight or branched-chain, substituted or unsubstituted, saturated alkyl group with 7 to 17 C atoms, or a straight or branched-chain, substituted or unsubstituted, unsaturated alkyl group with 17 to 21 C atoms, R² an OH group, R³ a straight or branched-chain, substituted or unsubstituted, saturated alkyl group with 8 to 18 C atoms, or a straight or branch-chain, substituted or unsubstituted, unsaturated alkyl group with 18 to 22 C atoms, and A ethylene and/or isopropylene groups.

A further subject of the invention is a process for the production of quaternary imidazolinium-phosphates of the general Formula 1,

(Formula)

in which the rest R¹ represents a straight or branched-chain, saturated or unsaturated, substituted or unsubstituted alkyl group with 5 to 21 C atoms, R² an OH or -NH-C-R¹ group, R³ a straight or branched-chain, saturated or unsaturated, substituted or unsubstituted alkyl group with 6 to 22 C atoms, and A alkyl groups with 2 to 4 C atoms, and the indices n and m the number 1 or 2, with the stipulation that n is not equal to m, which is characterized by the fact that imidazoles of the general Formula II

(Formula)

in which the rests R¹ and R² have the meaning stated for Formula 1, and mono and/or dialkyl-phosphoric-acid-ester of the general Formula IIIa and IIIb

(Formula)

with R³ = a straight or branched-chain, saturated or unsaturated, substituted or unsubstituted alkyl groups with 6 to 22 C atoms, and A alkyl groups with 2 to 4 C atoms are converted in the presence of water with 3 to 15 mol C₂₋₄-alkylene-oxides pro mol of imidazole at a pressure of 1 to 5 bar and temperatures of 80 to 100°C.

- 3 -

Those kinds of imidazoles are preferably used for the process of this invention, which follow the general Formula II, and those mono- and/or dialkyl-phosphoric-acid ester of the general Formula IIIa and IIIb, in which the Rest R¹ represents a straight or branched-chain, substituted or unsubstituted, saturated alkyl group with 7 to 17 C-atoms, or a straight or branched-chain, substituted or unsubstituted, unsaturated alkyl group with 17 to 21 C-atoms, R² OH, R³ a straight or branched-chain, substituted or unsubstituted, saturated alkyl group with 8 to 18 C-atoms, or a straight or branched-chain, substituted or

unsubstituted, unsaturated alkyl group with 18 to 22 C-atoms, and A ethylene and/or isopropylene groups.

Mixtures of imidazoles, mono and/or dialkyl-phosphoric-acid ester, water, and possibly polar, organic solvents are prepared for the production of the imidazolinium-phosphates of the general Formula I, whereby preferably 1 to 1.1 acid equivalents per mol imidazole are utilized. Especially aliphatic alcohols with 1 to 6 C-atoms are used as polar, organic solvents, for example, methanol, ethanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, n-hexanol, ethylene glycol, propylene glycol, and/or hexylene-glycol, whereby the volume ratio of water to organic solvent is between 10:1 and 1: 4. The amount of water, possibly in combination with polar, organic solvents, is preferably determined such that the content of quaternary imidazolinium-phosphate is between 30 and 80 % by weight in the product.

Actually known alkylene-oxides with 2 to 4 C-atoms are introduced into this mixture containing imidazole, mono and/or dialkyl-phosphoric-acid-ester, water, and possibly polar, organic solvents, at pressures of 1 to 5 bar and temperatures between 80 to 100 °C, with the stipulation that the molar ratio of imidazole : alkyl-oxide is between 1:3 and 1: 15. The conversions are preferably conducted with ethylene oxide and/or propylene oxide.

The imidazoles required as adducts for the production of the imidazolinium-phosphates of the general Formula I can be obtained by condensation of carbonic acids, carbonic-acid-ester, or carbonic-acid-chlorides with diamine components (see G. Gawalek: "Tenside", pages 405 – 306, *Akademie-Verlag* publishers, Berlin, 1975). The production of imidazoles of the general Formula II is preferably carried out as described in the German Patent Disclosure DE 36 19 944 by condensation of carbonic acid of the general Formula IV



in which R^1 represents a straight or branched-chain, saturated or unsaturated, substituted or unsubstituted, alkyl group with 5 to 21 C-atoms, with diamines of the general Formula V



in which R^2 represents OH or -NH-(C=O)-R^1 .

To produce the imidazoles, the carbonic acids can be used either individually or also as mixtures. The use of fatty acid mixtures, such as those becoming available by the cleavage of naturally occurring fats and/or oils, is of particular interest.

Individual fractions of such fatty acid mixtures are also suitable for the production of imidazoles. Carbonic acids of the general Formula IV are preferably used, in which the rest R^1 represents a straight or branched-chain, substituted or unsubstituted, saturated alkyl group with 7 to 17 C-atoms, or a straight or branched-chain, substituted or

unsubstituted, unsaturated alkyl group with 17 to 21 C-atoms, for example, caprylic acid, capric acid, lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid, linolenic acid, *gadolinic* acid, and/or ricinoleic acid.

The carbonic acids of the general Formula IV are condensed together with diamine components of the general Formula V at temperatures between 150 to 240 °C, preferably between 150 to 200 °C, whereby the molar ratio of carbonic acid : diamine is preferably between 1 : 1 and 1 : 2. The water formed during the condensation is continually removed from the reaction mixture by distillation, desirably in the presence of solvents, which form azeotropes with water, for example toluene or xylene.

Processes known from the literature needed for the production of the imidazolinium-phosphates of the general Formula I, the mono and/or dialkyl-phosphoric-acid-ester, can also obtain the second starting component. The production of partial phosphoric-acid-ester starts with straight or branched-chain, substituted or unsubstituted, saturated, desirably alkoxyated alcohols with 8 to 18 C-atoms, and/or straight or branched-chain, substituted or unsubstituted, unsaturated, desirably alkoxyated alcohols with 18 to 22 C-atoms, for example 2-ethylene-hexanol, n-octanol, iso-nonyl-, decyl-, dodecyl-, isotridecyl-, tetradecyl-, hexadecyl-, octadecyl-, octadecenyl-, eicosenyl-, docosenyl-alcohol, as well as the corresponding alcohols converted with 1 – 10 mol ethylene and/or propylene oxide.

- 4 -

The conversion step of the alcohols with phosphorous occurs by known methods, for example 3 mols of alcohol are converted with 1 mol of P_2O_5 at 50 – 80 °C. The mixture is treated afterwards for several hours at 90 – 100 °C with water to hydrolyze the phosphoric-acid components.

The imidazolinium-phosphates of the general Formula I available at high yields by the process of this invention are obtained as a bright-brownish, low-viscous liquid, which is miscible with water without gel formation. It exhibits a high antistatic effect towards textile fiber materials, which is mostly independent of the moisture content of air. The components of this invention furthermore exhibit high thermal stability and do not show any corrosive effect towards metal surfaces.

Therefore, the subject of the invention is also the use of imidazolinium-phosphates of the general Formula I as antistatic material for textile fiber materials.

The term "textile fiber materials" describes natural fibers, for example cotton, wool, and/or cellulose, synthetic fibers, for example, polyacrylonitrile, polyester, polyamide, triacetate, polyethylene, and/or polypropylene, as well as mixtures of natural and synthetic fibers. The textile fiber materials can be present as flakes, combed strips, knitting yarn, weaving yarn, sewing yarn, woven fabric, tissue, or non-wovens. The material can be raw white, bleached, or colored. The yarns can be either a filament or fiber yarns.

The quaternary imidazolinium-phosphates of this invention are applied to the textile fiber materials with the help of typical apparatuses. The application can be carried out by an extrusion process, for example with dyeing apparatuses, from an aqueous coating solution with a color content between 1:5 to 1:40, and a pH in the coating solution between 3.0 and 7.0 at temperatures between 25 to 80 °C, and a concentration of the imidazolinium-phosphate of the invention relative to the weight of the product of 1 to 5 % by weight. The quaternary imidazolinium-phosphates can, however, also be applied to the textile fiber material by a forced application process, for example, by Foulard coating, Galette application, or by metering pump systems, or by spraying. The Foulard process works as with a concentration of 1 – 50 g/l coating solution – relative to 100% of the content of active ingredient – as a function of the desired squeeze-off effect and the desired coating weight.

EXAMPLES

Production of imidazolinium-phosphates

126 g (0.47 mol) of 1-hydroxy-ethyl-2-undecylimidazole are placed together with 80.0 g of water and 88.4 g (0.47 acid equivalents) of a mixture of mono and di-2-ethyl-hexyl-phosphoric-acid-ester (weight ratio 4:3) into an autoclave and reacted within 4 hours with 103.4 g (2.35 mol) ethylene-oxide at 80 °C / 3 bar.

The reaction yielded 395 g of a yellow, low-viscous liquid A that can be diluted with water without gel formation.

Test Results

1. Application in draw down test

Fabric samples of polyester and polyacrylonitrile fibers were immersed for 20 minutes into an aqueous solution at 40 – 45 °C with a dye ratio of 1:20, which contained 3% by weight of the ammonium compound relative to the weight of the product. It was spun afterwards and dried for 3 minutes at 120 °C.

The fabric samples were tested after being stabilized at 22 °C and 62 – 65% relative humidity (Climate I) as well as at 23 °C and 25% relative humidity (Climate 2) as follows:

- a) tested with a static voltmeter (measurement of frictional charge); the half-life period of the field (HLP) was determined. The HLP is the time in seconds at which the charge measured immediately after the friction against steel diminished to one half.

- b) tested with a Siemens electrode on a tera-range ohm-meter (electrical surface resistance in ohms).

Assessment System			
		Antistatic Effect	
		FHZ (sec.)	Surface Resistance (ohm)
+++	Very good	0 - 0.3	$1 \times 10^6 - 1 \times 10^8$
++	Good	0.3-1.0	$1 \times 10^8 - 1 \times 10^9$
+	Satisfactory	1.0-2.0	$1 \times 10^9 - 1 \times 10^{10}$
0	Adequate	2.0-3.0	$1 \times 10^{10} - 5 \times 10^{10}$
-	Inadequate	>3.0	$>5 \times 10^{10}$

Table

Results					
Textile	Substance	Climate I		Climate II	
		FHZ	Ohm	FHZ	Ohm
Polyester	Untreated	-	-	-	-
Polyester	A	+++	++	+	o
Polyacrylonitrile	Untreated	-	-	-	-
Polyacrylonitrile	A	+++	++	++	o

2. Forced application based on the Foulard process

Fabric samples of polyester, polyamide, and polyacrylonitrile fibers are treated according to the foulard process as follows:

Dye solution temperature:	25 °C
Dye resorption:	100 %w for polyester 65 %w for polyamide 120 %w for polyacrylonitrile

Product coating: 0.25 %w, 0.5 %w, 1.0 %w, and 2.0 %w.

The samples were afterwards dried for 3 minutes at 120 °C. In addition, the dried fabrics were separated and set in case of polyester at 180 °C, and in case of polyamide at 190 °C for 30 seconds each. The testing and evaluation was carried out as described in 1.)

Results									
Climate I									
Textile	Substance	Product Loading							
		0.25%		0.5%		1.0%		2.0%	
		FHZ	Ohm	FHZ	Ohm	FHZ	Ohm	FHZ	Ohm
Polyester	Untreated	-	-	-	-	-	-	-	-
Polyester	A	+++	+++	+++	+++	+++	++	+++	++
Polyester	A, fixed	+++	+++	+++	+++	+++	++	+++	++
Polyamide	Untreated	-	-	-	-	-	-	-	-
Polyamide	A	o	o	++	o	++	+	+++	+
Polyamide	A, fixed	-	o	-	o	+	+	+++	+
Polyacrylonitrile	Untreated	-	-	-	-	-	-	-	-
Polyacrylonitrile	A	+++	++	+++	++	+++	++	+++	++
Climate II									
Polyester	Untreated	-	-	-	-	-	-	-	-
Polyester	A	++	+	++	+	++	+	+++	+
Polyester	A, fixed	++	o	++	o	++	+	+++	+
Polyamide	Untreated	-	-	-	-	-	-	-	-
Polyamide	A	-	-	-	-	o	o	+	o
Polyamide	A, fixed	-	-	-	-	o	o	+	o
Polyacrylonitrile	Untreated	-	-	-	-	-	-	-	-
Polyacrylonitrile	A	+	+	++	+	+	+	++	+

Claims

1. Quaternary imidazolinium-phosphate of the general Formula I

Formula I

in which the rests R^1 represent straight or branched-chain, saturated or unsaturated, substituted or unsubstituted alkyl groups with 5 to 21 C-atoms, R^2 OH or $-NH-(C=O)-R^1$, R^3 straight or branched-chain, saturated or unsaturated, substituted or unsubstituted alkyl groups with 6 to 22 C-atoms, and A alkyl groups with 2 to 4 C-atoms, the indices n and m stand for 1 or 2 with the stipulation that n is not equal to m.

2. Quaternary imidazolinium-phosphates according to Claim 1, characterized by the rests R^1 representing straight or branched-chain, substituted or unsubstituted, saturated alkyl groups with 7 to 17 C-atoms, or straight or branched-chain, substituted or unsubstituted, unsaturated alkyl groups with 17 to 21 C-atoms, R^2 OH, R^3 straight or branched-chain, substituted or unsubstituted, saturated alkyl groups with 8 to 18 C-atoms, or a straight or branched-chain, substituted or unsubstituted, unsaturated alkyl groups with 18 to 22 C-atoms, and A ethylene and/or isopropylene groups.
3. Process to produce quaternary imidazolinium-phosphates of the general Formula I

Formula I

in which the rests R^1 represent straight or branched-chain, saturated or unsaturated, substituted or unsubstituted alkyl groups with 5 to 21 C-atoms, R^2 OH or $-NH-(C=O)-R^1$, R^3 straight or branched-chain, saturated or unsaturated, substituted or unsubstituted alkyl groups with 6 to 22 C-atoms, and A alkyl groups with 2 to 4 C-atoms, the indices n and m stand for 1 or 2 with the stipulation that n is not equal to m, characterized by imidazoles of the general Formula II

Formula II

in which the rests R^1 and R^2 have the meaning stated for Formula I, and mono and/or dialkyl-phosphoric-acid-ester of the general Formula IIIa and IIIb

(Formulas)

with R^3 = a straight or branched-chain, saturated or unsaturated, substituted or unsubstituted alkyl groups with 6 to 22 C atoms, and A alkyl groups with 2 to 4 C atoms, are converted in the presence of water with 3 to 15 mol C_{2-4} -alkylene-oxides pro mol of imidazole at pressures of 1 to 5 bar and temperatures between 80 to 100°C.

4. Process according to Claim 3, characterized by the rests in the general Formulas II, IIIa, and IIIb with R^1 representing a straight or branched-chain, substituted or unsubstituted, saturated alkyl groups with 7 to 17 C-atoms, or a straight or branched-chain, substituted or unsubstituted, unsaturated alkyl groups with 17 to 21 C-atoms, R^2 OH, R^3 a straight or branched-chain, substituted or unsubstituted, saturated alkyl groups with 8 to 18 C-atoms, or a straight or branched-chain, substituted or unsubstituted, unsaturated alkyl groups with 18 to 22 C-atoms, and A ethylene and/or isopropylene groups.
5. Process according to Claim 3, characterized by the using 1 to 1.1 acid equivalents of phosphoric-acid ester per mol of imidazole.
6. Process according to one or several of the Claims 3 to 5, characterized by conducting the conversion with ethylene oxide and/or propylene oxide.
7. Application of quaternary imidazolium-phosphate of the general Formula I

Formula I

in which the rests R^1 representing straight or branched-chain, saturated or unsaturated, substituted or unsubstituted alkyl groups with 5 to 21 C-atoms, R^2 OH or $-NH-(C=O)-R^1$, R^3 straight or branched-chain, saturated or unsaturated, substituted or unsubstituted alkyl groups with 6 to 22 C-atoms, and A alkyl groups with 2 to 4 C-

atoms, the indices n and m stand for 1 or 2 with the stipulation that n is not equal to m , as antistatic agent for textile fiber materials.

European Search Report

EP 89 10 3259

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

0 331 030
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 89103259.1

51

Int. Cl. 4: **C07D 233/14** , **C07D 233/16** ,
D06M 13/34 , **D06M 13/46**

22

Anmeldetag: 24.02.89

30

Priorität: 04.03.88 DE 3807068

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.09.89 Patentblatt 89/36

64

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71

Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

72

Erfinder: Uphues, Günter
Robert-Koch-Strasse 45
D-4019 Monheim(DE)
Erfinder: Ploog, Uwe, Dr.
Haydnweg 6
D-5657 Haan(DE)
Erfinder: Becker, Wolfgang
Brucknerallee 224
D-4050 Mönchengladbach 2(DE)
Erfinder: Goebel, Irmhild
Auf dem Hennekamp 86
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

54

Quartäre Imidazoliniumphosphate.

57

Es werden quatäre Imidazoliniumphosphate beschreiben, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie die Verwendung derselben als Antistatika.

EP 0 331 030 A1

Quatäre Imidazolinumphosphate

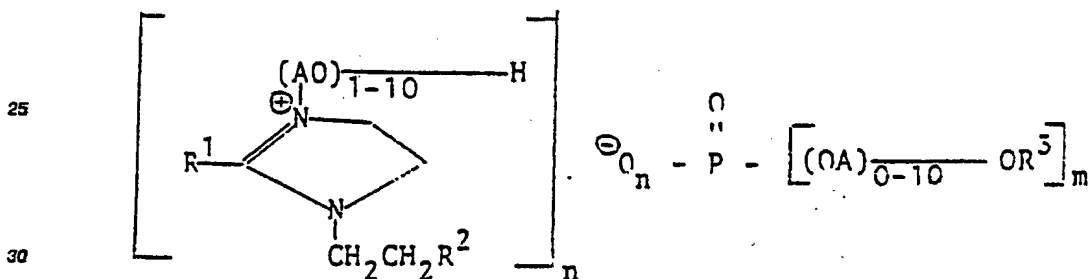
Die Erfindung betrifft quatäre Imidazolinumphosphate, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie die Verwendung derselben als Antistatika für Textilfasermaterialien.

Zur Vermeidung elektrostatischer Aufladungen bei der Verarbeitung sowie beim Gebrauch von Textilfasermaterialien ist eine Vielzahl antistatischer Hilfsmittel bekannt. So werden beispielsweise in "Melland Textilberichte" 1979, 263 quatäre Ammoniummethosulfate, -chloride sowie -alkylphosphate als Antistatika beschrieben. Die Brauchbarkeit dieser Ammoniumverbindungen ist jedoch begrenzt, da die Thermostabilität von Ammoniummethosulfaten und -chloriden häufig unzureichend ist und Ammoniumalkylphosphate bei niedrigem Feuchtegehalt in der Luft keine oder nur eine sehr schwache antistatische Wirksamkeit besitzen.

In dem japanischen Schutzrecht JP 86/207 377 (Chem. Abstr. 106, 50 216 c (1987)) werden quatäre Imidazoliniumchloride und -methosulfate offenbart, die Textilmaterialien weichmachende und antistatische Eigenschaften verleihen. Die thermische Instabilität dieser Imidazoliniumsalze führt jedoch zu Vergilbungen auf Textilfasermaterialien. Insbesondere Chloride verursachen Korrosionen der Verarbeitungsaggregate. Außerdem wird zur Herstellung der Methosulfate das gesundheitsgefährdende Dimethylsulfat eingesetzt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand in der Entwicklung antistatischer Mittel mit hoher antistatischer Wirksamkeit unabhängig vom Feuchtegehalt in der Luft. Ferner sollen diese antistatischen Mittel in einfacher Weise aus leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien in Abwesenheit gesundheitsgefährdender Substanzen herstellbar und gut handhabbar sein, sich durch hohe Thermostabilitäten auszeichnen und keine korrodierende Wirkung gegenüber Metalloberflächen besitzen.

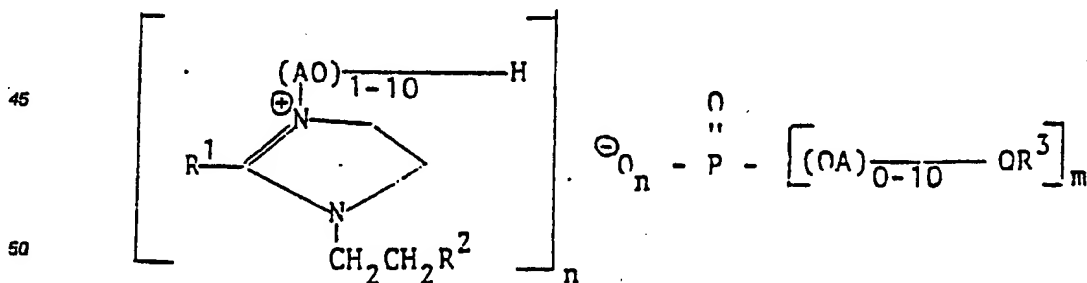
Überraschenderweise wurde gefunden, daß die an Antistatika gestellten hohen Anforderungen von Imidazolinumphosphaten erfüllt werden, die der allgemeinen Formel I



entsprechen und in der die Reste R¹ eine gerad- oder verzweigt-kettige, gesättigte oder ungesättigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen, R² OH oder -NH- $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$ -R¹,

R³ eine gerad- oder verzweigt-kettige, gesättigte oder ungesättigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 6 bis 22 C-Atomen, A eine oder mehrere Alkylgruppen mit 2 bis 4 C-Atomen und die Indices n = 1 und m = 2 oder n = 2 und m = 1 bedeuten.

Erfindungsgegenstand sind dementsprechend quatäre Imidazolinumphosphate der allgemeinen Formel I



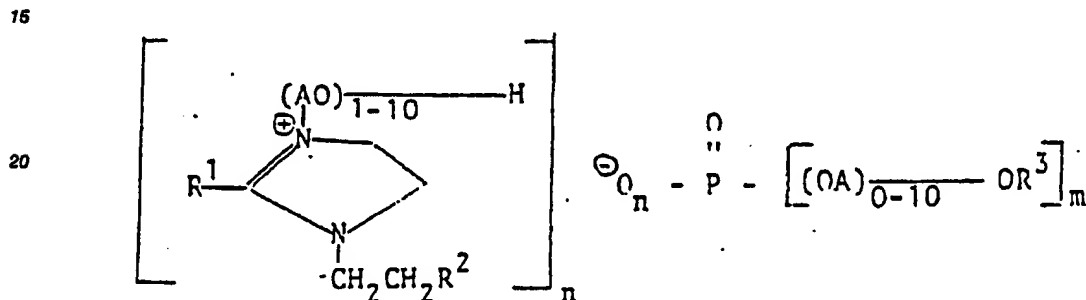
mit R¹ = gerad- oder verzweigt-kettige, gesättigte oder ungesättigte, substituierte oder unsubstituierte

Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen, $R^2 = \text{OH}$ oder $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-R^1$.

$R^3 =$ gerad- oder verzweigt-kettige, gesättigte oder ungesättigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 6 bis 22 C-Atomen, A = Alkylengruppen mit 2 bis 4 C-Atomen und n, m = 1 oder 2 mit der Maßgabe, daß n ungleich m ist.

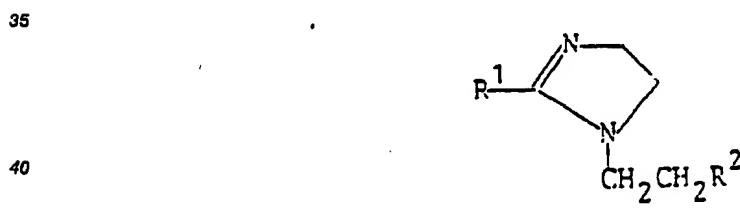
Bevorzugt werden solche Imidazoliniumphosphate der allgemeinen Formel I, in der die Reste R^1 eine gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte, gesättigte Alkylgruppe mit 7 bis 17 C-Atomen oder eine gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte, ungesättigte Alkylgruppe mit 17 bis 21 C-Atomen, $R^2 \text{ OH}$, R^3 eine gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte, gesättigte Alkylgruppe mit 8 bis 18 C-Atomen oder eine gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte, ungesättigte Alkylgruppe mit 18 bis 22 C-Atomen und A Ethylen- und/oder Isopropylengruppen darstellen.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zur Herstellung von quaternären Imidazoliniumphosphaten der allgemeinen Formel I

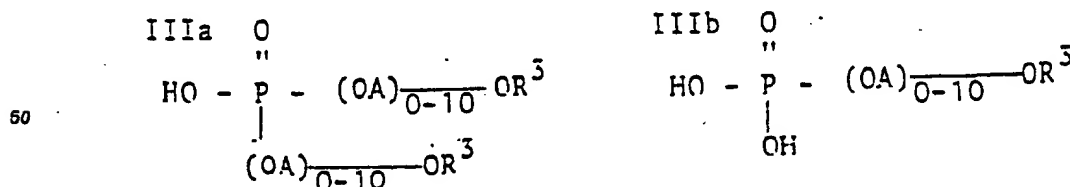


In der die Reste R^1 eine gerad- oder verzweigt-kettige, gesättigte oder ungesättigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen, $R^2 \text{ OH}$ oder $-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-R^1$,

R^3 eine gerad- oder verzweigt-kettige, gesättigte oder ungesättigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 6 bis 22 C-Atomen und A Alkylengruppen mit 2 bis 4 C-Atomen darstellen, und die Indices n und m die Zahl 1 oder 2 bedeuten mit der Maßgabe, daß n ungleich m ist, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß Imidazoline der allgemeinen Formel II



in der die Reste R^1 und R^2 die für die Formel I angegebene Bedeutung haben, und Mono- und/oder Dialkylphosphorsäureester der allgemeinen Formeln III a und III b



mit $R^3 =$ gerad- oder verzweigt-kettige, gesättigte oder ungesättigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppen mit 6 bis 22 C-Atomen und A = Alkylengruppen mit 2 - 4 C-Atomen in Gegenwart von Wasser mit 3 bis 15 Mol C_2 -4-Alkyl-oxiden pro Mol Imidazolin bei Drucken von 1 bis 5 bar und Temperaturen von 80 bis 100 °C umgesetzt werden.

Für das erfindungsgemäße Verfahren werden bevorzugt solche Imidazoline der allgemeinen Formel II und solche Mono- und/oder Dialkylphosphorsäureester der allgemeinen Formeln III a und III b eingesetzt, in welchen die Reste R¹ eine gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte, gesättigte Alkylgruppen mit 7 bis 17 C-Atomen oder eine gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte, ungesättigte Alkylgruppen mit 17 bis 21 C-Atomen, R² OH, R³ eine gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte, gesättigte Alkylgruppe mit 8 bis 18 C-Atomen oder eine gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte, ungesättigte Alkylgruppe mit 18 bis 22 C-Atomen und A Ethylen- und/oder Isopropylengruppen bedeuten.

Zur Herstellung der Imidazoliniumphosphate der allgemeinen Formel I werden Mischungen aus Imidazolin, Mono- und/oder Dialkylphosphorsäureestern, Wasser und gegebenenfalls polaren organischen Lösungsmitteln bereitet, wobei pro Mol Imidazolin vorzugsweise 1 bis 1,1 Säureäquivalente eingesetzt werden. Als polare organische Lösungsmittel werden insbesondere aliphatische Alkohole mit 1 bis 6 C-Atomen beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, n-Hexanol, Ethylenglycol, Propylenglycol und/oder Hexylenglycol eingesetzt, wobei das Volumenverhältnis Wasser zu organischem Lösungsmittel zwischen 10 : 1 und 1 : 4 liegt. Die Menge an Wasser, gegebenenfalls in Kombination mit polaren organischen Lösungsmitteln wird vorzugsweise so bemessen, daß der Gehalt quaterer Imidazoliniumphosphate in den Produkten zwischen 30 und 80 Gewichtsprozent liegt.

In diese Gemische, enthaltend Imidazoline, Mono- und/oder Dialkylphosphorsäureester, Wasser und gegebenenfalls polare organische Lösungsmittel, werden anschließend in an sich bekannter Weise Alkylenoxide mit 2 bis 4 C-Atomen bei Drucken zwischen 1 und 5 bar und Temperaturen zwischen 80 und 100 °C eingeleitet, mit der Maßgabe, daß das Molverhältnis Imidazolin: Alkylenoxid zwischen 1 : 3 und 1 : 15 liegt. Die Umsetzungen werden vorzugsweise mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid durchgeführt.

Die als Edukte zur Herstellung von Imidazoliniumphosphaten der allgemeinen Formel I benötigten Imidazoline können durch Kondensation von Carbonsäuren, Carbonsäureestern oder Carbonsäurechloriden mit Diaminverbindungen hergestellt werden (G. Gawalek: "Tenside" S. 305 - 306, Akademie-Verlag Berlin 1975). Vorzugsweise erfolgt die Herstellung der Imidazoline der allgemeinen Formel II, wie in der deutschen Offenlegungsschrift DE 36 18 944 beschrieben, durch Kondensation von Carbonsäuren der allgemeinen Formel IV

R¹ - COOH,

in der R¹ eine gerad- oder verzweigt-kettige, gesättigte oder ungesättigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen bedeutet, mit Diaminen der allgemeinen Formel V

H₂N-CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂R²,

in der R² OH oder -NH- $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{R}^1 \end{array}$

bedeutet.

Zur Herstellung der Imidazoline können die Carbonsäuren sowohl einzeln als auch im Gemisch eingesetzt werden. Von besonderer Bedeutung ist der Einsatz von Fettsäuregemischen, wie sie bei der Spaltung natürlich vorkommender Fette und/oder Öle anfallen.

Einzelne Fraktionen solcher Fettsäuregemische eignen sich ebenfalls zur Herstellung der Imidazoline.

Als Carbonsäuren werden vorzugsweise solche der allgemeinen Formel IV eingesetzt, in der der Rest R¹ für eine gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte, gesättigte Alkylgruppe mit 7 bis 17 C-Atomen oder für eine gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte, ungesättigte Alkylgruppe mit 17 bis 21 C-Atomen steht, beispielsweise Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Gadoleinsäure und/oder Rizinolsäure.

Die Carbonsäuren der allgemeinen Formel IV werden mit den Diaminverbindungen der allgemeinen Formel V bei Temperaturen zwischen 150 und 240 °C, vorzugsweise zwischen 150 und 200 °C kondensiert, wobei das Molverhältnis Carbonsäure : Diamin vorzugsweise zwischen 1 : 1 und 1 : 2 liegt. Das während der Kondensation gebildete Wasser wird kontinuierlich mittels Destillation, gewünschtenfalls in Gegenwart von Lösungsmitteln, die mit Wasser Azeotrope bilden, beispielsweise Toluol oder Xylol, aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

Die zur Herstellung von Imidazoliniumphosphaten der allgemeinen Formel I benötigte zweite Ausgangskomponente, die Mono- und/oder Dialkylphosphorsäureester, ist ebenfalls nach literaturbekannten Verfahren zugänglich. Die Herstellung der Phosphorsäurepartialester geht aus von gerad- oder verzweigt-kettigen, gesättigten oder ungesättigten, substituierten oder unsubstituierten Alkoholen mit 6 bis 22 C-Atomen und/oder deren Alkoxylaten. Vorzugsweise werden gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte, gesättigte, gewünschtenfalls alkoxylierte Alkohole mit 8 bis 18 C-Atomen und/oder gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte, ungesättigte, gewünschtenfalls alkoxylierte Alkohole mit 18 bis 22 C-Atomen eingesetzt, beispielsweise 2-Ethylhexanol, n-Octanol, Isononyl-, Decyl-, Dodecyl-,

Isotridecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl-, Octadecenyl-, Eicosenyl-, Docosenylalkohol sowie die entsprechenden mit 1 - 10 Mol Äthylen- und/oder Propylenoxid umgesetzten Alkohole. Die Phosphatierung der Alkohole erfolgt in an sich bekannter Weise, in dem beispielsweise 3 Mol Alkohole mit 1 Mol P_2O_5 bei 50 - 80 °C umgesetzt werden. Zur Hydrolyse von Polyphosphorsäureverbindungen wird anschließend
 5 mehrere Stunden bei 90 - 100 °C mit Wasser behandelt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in hohen Ausbeuten zugänglichen Imidazoliniumphosphate der allgemeinen Formel I fallen als gelbe bis hellbraune, niedrigviskose Flüssigkeiten an, die ohne Gelbildung mit Wasser mischbar sind. Sie besitzen gegenüber Textilfasermaterialien eine hohe antistatische Wirkung, die vom Feuchtegehalt in der Luft weitgehend unabhängig ist. Des weiteren zeichnen sich die
 10 erfindungsgemäßen Verbindungen durch hohe Thermostabilitäten aus und zeigen keine korrodierende Wirkung gegenüber Metalloberflächen.

Die Verwendung von Imidazoliniumphosphaten der allgemeinen Formel I als Antistatika für Textilfasermaterialien ist daher ebenfalls Erfindungsgegenstand.

Unter dem Begriff "Textilfasermaterialien" werden natürliche Fasern, beispielsweise Baumwolle, Wolle und/oder Zellwolle, synthetische Fasern, beispielsweise Polyacrylnitril, Polyester, Polyamid, Triacetat, Poly-
 15 äthylen und/oder Polypropylen sowie Mischungen natürlicher und synthetischer Fasern verstanden. Die Textilfasermaterialien können als Flocke, Kammzug, Strickgarn, Webgarn, Nähgarn, Wirkware, Gewebe oder Nonwovens vorliegen. Das Material kann rohweiß, gebleicht oder gefärbt sein. Bei den Garnen kann es sich sowohl um Filament- als auch um Fasergarne handeln.

Die erfindungsgemäßen quaternären Imidazoliniumphosphate werden mit Hilfe üblicher Apparaturen auf die Textilfasermaterialien appliziert. Die Applikation kann nach einem Ausziehverfahren, beispielsweise auf Färbearparaten, aus wässriger Flotte mit einem Flottenverhältnis zwischen 1 : 5 und 1 : 40 und einem pH-Wert in der Flotte zwischen 3,0 und 7,0 bei Temperaturen zwischen 25 und 80 °C und einer auf das Warengewicht bezogenen Konzentration an erfindungsgemäßen Imidazoliniumphosphaten von 1 bis 5
 25 Gew.-% erfolgen. Die quaternären Imidazoliniumphosphate können jedoch auch nach einem Zwangsapplikationsverfahren, beispielsweise mittels Foulardieren, Galettenapplikation, über Dosierpumpensysteme oder durch Aufsprühen auf die Textilfasermaterialien aufgebracht werden. Im Foulardverfahren wird in Abhängigkeit vom gewünschten Abquetscheffekt sowie von der gewünschten Auflage mit einer Konzentration von 1 - 50 g/l Flotte - bezogen auf 100 % Wirkstoffgehalt - gearbeitet.

Beispiele

Herstellung von Imidazoliniumphosphaten

126 g (0,47 Mol) 1-Hydroxyethyl-2-undecylimidazolin wurden zusammen mit 80,0 g Wasser und 88,4 g (0,47 Säureäquivalente) eines Gemisches aus Mono- und Di-2-ethylhexylphosphorsäureester
 40 (Gewichtsverhältnis 4 : 3) in einem Autoklaven vorgelegt und innerhalb von 4 Stunden mit 103,4 g (2,35 Mol) Äthylenoxid bei 80 °C / 3 bar zur Reaktion gebracht.

Es wurden 395 g einer gelben, niedrigviskosen, ohne Gelbildung mit Wasser verdünnbaren Flüssigkeit A erhalten.

Prüfergebnisse

1. Applikation im Ausziehverfahren

Gewebeproben aus Polyester- und Polyacrylnitrilfasern wurden bei einem Flottenverhältnis von 1 : 20 20 Minuten in eine 40 - 45 °C warme wässrige Lösung getaucht, die bezogen auf das Warengewicht 3 Gew.-% einer Ammoniumverbindung enthält. Danach wurde geschleudert und 3 Minuten bei 120 °C getrocknet.

Die bei 22 °C und 62 - 65 % relative Luftfeuchte (Klima 1) sowie bei 23 °C und 25 % relative
 55 Luftfeuchte (Klima II) klimatisierten Gewebeproben wurden wie folgt geprüft:

a) auf einem Statikvoltmeter (Messung der Reibungsaufladung); es wird die Feldzerfallhalbwertszeit (FHZ) ermittelt. FHZ ist die Zeit in Sekunden, in der die sofort nach dem Reiben an Stahl gemessene Ladung auf die Hälfte abgesunken ist.

b) mit einer Siemenselektrode auf einem Teraohmmeter (elektrischer Oberflächenwiderstand in Ohm).

Bewertungsschema			
		antistatischer Effekt	
		FHZ (sec.)	Oberflächenwiderstand (Ohm)
+++	sehr gut	0 - 0,3	$1 \times 10^6 - 1 \times 10^8$
++	gut	0,3 - 1,0	$1 \times 10^8 - 1 \times 10^9$
+	befriedigend	1,0 - 2,0	$1 \times 10^9 - 1 \times 10^{10}$
0	ausreichend	2,0 - 3,0	$1 \times 10^{10} - 5 \times 10^{10}$
-	ungenügend	> 3,0	$> 5 \times 10^{10}$

Tabelle

Ergebnisse					
Gewebe	Substanz	Klima I		Klima II	
		FHZ	Ohm	FHZ	Ohm
Polyester	unbehandelt	-	-	-	-
Polyester	A	+++	++	+	0
Polyacrylnitril	unbehandelt	-	-	-	-
Polyacrylnitril	A	+++	++	++	0

2. Zwangsapplikation nach dem Foulard-Verfahren

Gewebeproben aus Polyester-, Polyamid- und Polyacrylnitrilfasern wurden foulardmäßig wie folgt behandelt:

Flottentemperatur:	25 °C
Flottenaufnahme:	100 Gew.-% bei Polyester 65 Gew.-% bei Polyamid 120 Gew.-% bei Polyacrylnitril

Produktauflagen: 0,25 Gew.-%, 0,5 Gew.-%, 1,0 Gew.-% und 2,0 Gew.-%

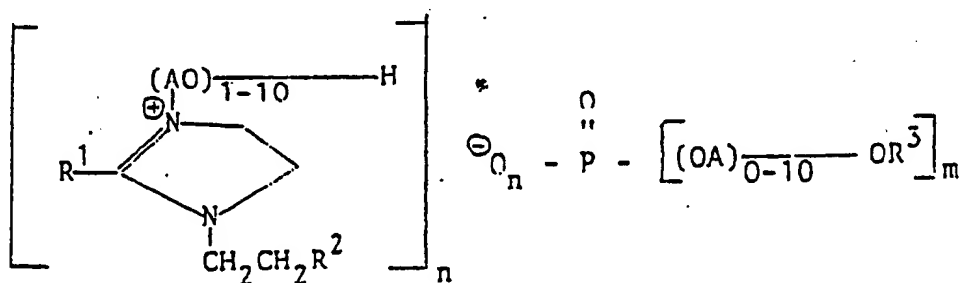
Danach wurde 3 Minuten bei 120 °C getrocknet. Zusätzlich wurden die getrockneten Gewebe geteilt und im Fall des Polyesters bei 180 °C und im Fall des Polyamids bei 190 °C jeweils 30 Sekunden fixiert. Prüfung und Bewertung erfolgten wie unter 1.) beschrieben.

Tabelle

Ergebnisse									
Klima I									
Gewebe	Substanz	Produktauflage							
		0,25%		0,5%		1,0%		2,0%	
		FHZ	Ohm	FHZ	Ohm	FHZ	Ohm	FHZ	Ohm
Polyester	unbehandelt	-	-	-	-	-	-	-	-
Polyester	A	+++	+++	+++	+++	+++	++	+++	++
Polyester	A, fixiert	+++	+++	+++	+++	+++	++	+++	++
Polyamid	unbehandelt	-	-	-	-	-	-	-	-
Polyamid	A	o	o	++	o	++	+	+++	+
Polyamid	A, fixiert	-	o	-	o	+	+	+++	+
Polyacrylnitril	unbehandelt	-	-	-	-	-	-	-	-
Polyacrylnitril	A	+++	++	+++	++	+++	++	+++	++
Klima II									
Polyester	unbehandelt	-	-	-	-	-	-	-	-
Polyester	A	++	+	++	+	++	+	+++	+
Polyester	A, fixiert	++	o	++	o	++	+	+++	+
Polyamid	unbehandelt	-	-	-	-	-	-	-	-
Polyamid	A	-	-	-	-	o	o	+	o
Polyamid	A, fixiert	-	-	-	-	o	o	+	o
Polyacrylnitril	unbehandelt	-	-	-	-	-	-	-	-
Polyacrylnitril	A	+	+	++	+	++	+	++	+

Ansprüche

1. Quatäre Imidazoliniumphosphate der allgemeinen Formel I



In der die Reste R¹ gerad- oder verzweigt-kettige, gesättigte oder ungesättigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppen mit 5 bis 21 C-Atomen, R² OH oder -NH- C(=O)-R¹,

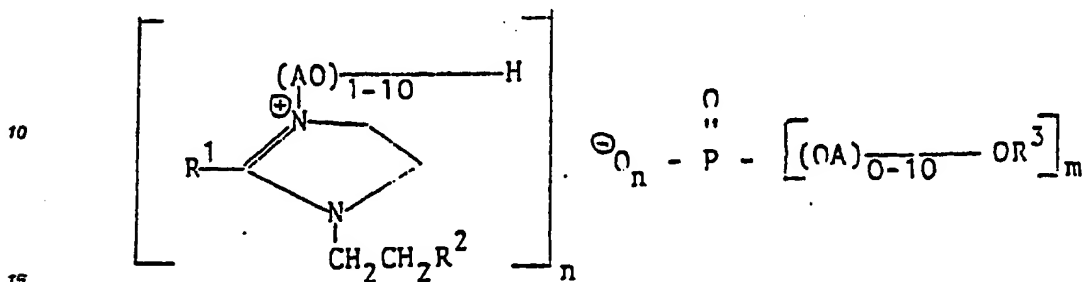
R³ gerad- oder verzweigt-kettige, gesättigte oder ungesättigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppen mit 6 bis 22 C-Atomen und A Alkylengruppen mit 2 bis 4 C-Atomen darstellen, die Indices n und m 1 oder 2 bedeuten, mit der Maßgabe, daß n ungleich m ist.

2. Quatäre Imidazoliniumphosphate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste R¹ eine gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte, gesättigte Alkylgruppe mit 7 bis 17 C-Atomen oder eine gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte, ungesättigte Alkylgruppe mit 17 bis 21 C-Atomen, R² OH, R³ eine gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte,

gesättigte Alkylgruppe mit 8 bis 18 C-Atomen oder eine gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte, ungesättigte Alkylgruppe mit 18 bis 22 C-Atomen und A Ethylen- und/oder Isopropylengruppen bedeuten.

3. Verfahren zur Herstellung von quaternären Imidazoliniumphosphaten der allgemeinen Formel I

5



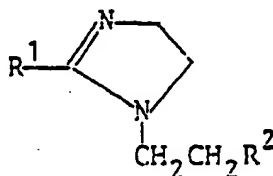
15

in der die Reste R¹ gerad- oder verzweigt-kettige, gesättigte oder ungesättigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppen mit 5 bis 21 C-Atomen, R² OH oder -NH- C(=O)-R¹,

20

R³ gerad- oder verzweigt-kettige, gesättigte oder ungesättigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppen mit 6 bis 22 C-Atomen und A Alkylengruppen mit 2 bis 4 C-Atomen darstellen, die Indices n und m 1 oder 2 bedeuten mit der Maßgabe, das n ungleich m ist, dadurch gekennzeichnet, daß Imidazoline der allgemeinen Formel II

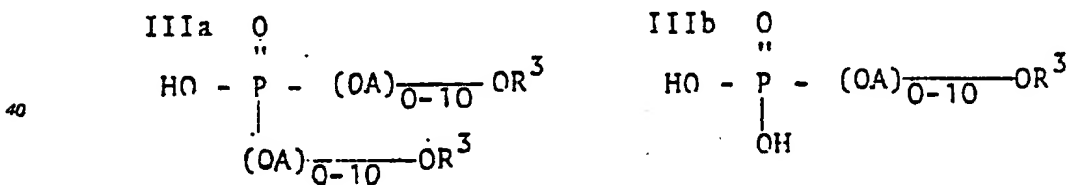
25



30

in der die Reste R¹ und R² die für die allgemeine Formel I angegebene Bedeutung haben und Mono- und/oder Dialkylphosphorsäureester der allgemeinen Formel IIIa und IIIb

35



40

in denen R³ = gerad- oder verzweigt-kettige, gesättigte oder ungesättigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppen mit 6 bis 22 C-Atomen und A Alkylengruppen mit 2 - 4 C-Atomen bedeutet, in Gegenwart von Wasser mit 3 bis 15 Mol C₂₋₄-Alkylengruppen pro Mol Imidazolin bei Drucken von 1 bis 5 bar und Temperaturen zwischen 80 und 100 °C umgesetzt werden.

45

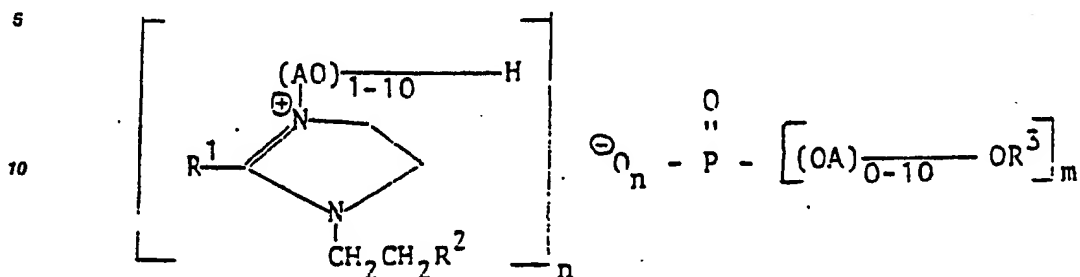
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß in den allgemeinen Formeln II, IIIa und IIIb die Reste R¹ eine gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte, gesättigte Alkylgruppe mit 7 bis 17 C-Atomen oder eine gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte, ungesättigte Alkylgruppe mit 17 bis 21 C-Atomen, R² OH, R³ eine gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte, gesättigte Alkylgruppe mit 8 bis 18 C-Atomen oder eine gerad- oder verzweigt-kettige, substituierte oder unsubstituierte, ungesättigte Alkylgruppe mit 18 bis 22 C-Atomen und A Ethylen- und/oder Isopropylengruppen darstellen.

50

5. Verfahren nach Anspruch 3 und/oder Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß pro Mol Imidazolin 1 bis 1,1 Säureäquivalente an Phosphorsäureester eingesetzt werden.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzungen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid durchgeführt werden.

7. Verwendung von quaternären Imidazoliniumphosphaten der allgemeinen Formel I



In der die Reste R¹ gerad- oder verzweigt-kettige, gesättigte oder ungesättigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppen mit 5 bis 21 C-Atomen, R² OH oder -NH- C(=O)-R¹,

R³ gerad- oder verzweigt-kettige, gesättigte oder ungesättigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppen mit 6 bis 22 C-Atomen und A Alkylengruppen mit 2 bis 4 C-Atomen darstellen und die Indices n und m 1 oder 2 bedeuten mit der Maßgabe, daß n ungleich m ist, als Antistatika für Textilfasermaterialien.